

PRODUCTION OF AQUEOUS PIGMENT-BASED INK

Patent number: JP2000119571
Publication date: 2000-04-25
Inventor: IJIRI HIROBUMI; KOBAYASHI SHIN
Applicant: TAISEI KAKO KK
Classification:
- international: C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00; C09C1/58
- european:
Application number: JP19980293947 19981015
Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

Abstract of JP2000119571

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pigment dispersion ink suitable for ink jet printing use in printers.

SOLUTION: This ink, an aqueous pigment-based ink for ink jet printing use, is obtained by the following procedure: a water-predominant liquid medium ≥ 60 wt.% in water content is admixed with an aqueous solution of humic acid salt so as to be 0.6–4 mg/m² in pickup of the humic acid salt per specific surface area of carbon black in the medium followed by dispersion using a high-speed rotating medium mill 100% in medium filling rate to prepare a dispersion containing the carbon black pigment with an average particle size of 0.06–0.17 μm and the maximum particle size of $\leq 0.6 \mu\text{m}$; subsequently the dispersion thus prepared is mixed with an organic solvent and an organic compound-based additive.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119571

(P2000-119571A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 C 1/58	4 J 0 3 7
C 0 9 C 1/58		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-293947

(22) 出願日 平成10年10月15日 (1998. 10. 15)

(71) 出願人 592161213

大成化工株式会社

東京都葛飾区西新小岩 3 丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 井尻 博文

千葉県四街道市大日 9 番地 82 号

(72) 発明者 小林 伸

神奈川県横浜市港南区日野南 2 丁目 17 番 22 号

(74) 代理人 100066692

弁理士 浅村 皓 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料系インクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プリンターのインクジェット用に適した顔料分散体インクを提供する。

【解決手段】 水を 60% 以上含む水を主成分とする液媒体中で、水に溶解したフミン酸塩をカーボンブラックの比表面積あたり 0.6~4 mg/m² になるように添加混合し、メディアの体積充填率が 100% の高速回転のメディアミルで分散して得られた、該カーボンブラック顔料の平均粒子径が 0.06~0.17 μm の範囲にあり、最大粒子径が 0.6 μm 以下である分散体に、有機溶剤及び有機化合物系添加物を混合してなるインクジェット用水性顔料系インクの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水を60%以上含む水を主成分とする液媒体中で、水に溶解したフミン酸塩をカーボンブラックの比表面積あたり0.6~4mg/m²になるように添加混合し、メディアの体積充填率が100%の高速回転のメディアミルで分散して得られた、該カーボンブラック顔料の平均粒子径が0.06~0.17μmの範囲にあり、最大粒子径が0.6μm以下である分散体に、有機溶剤及び有機化合物系添加物を混合してなるインクジェット用水性顔料系インクの製造方法。

【請求項2】 水がアルカリイオン水である請求項1のインクジェット用水性顔料系インクの製造方法。

【請求項3】 請求項1の製造方法で得られたインクジェット用水性顔料系インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、筆記用器具、コンピュータあるいはコピー機用のプリンター等の記録器具あるいは記録装置に適した着色剤に使用可能な顔料分散体に関し、更に詳しくはインクジェット用に適した顔料分散体インクの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、インクジェットプリンター用インクは黒色染料を含有する水性染料の溶解液が使用されてきた。近年になり、印刷物の保存耐久性、色調堅牢性を求める観点から、その黒色色材として染料から顔料への転換、すなわち、黒色顔料としてカーボンブラックを用いた水性顔料インクの開発努力が展開されているのは周知のことである。

【0003】市販の着色用カーボンブラックの表面は元来、親油性であり、油には良くなじむが水に対しては親和性はなく、結果として水をはじきやすいことも周知の事実である。従って、一般的には(1)カーボンブラック表面を何らかの手段で親水化処理したものを使用する方法、あるいは(2)分散剤として該分散剤に化学的特徴を持たせたものを採用する方法、等が採用されている。

【0004】(1)は例えばカーボンブラックの表面を酸化剤処理したり、あるいは該表面をフミン酸塩で表面処理したものを採用する等の方法である。(2)は顔料を特定せず、選択された顔料に対して、該顔料に適合する分散剤を選択する方法で、例えば、アミン系分散剤を用いたり、また分散剤として水性アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-マレイン系樹脂等の樹脂を用い、当然ながら分散させるのに適合する各種分散機を使用し、カーボンブラックを水性媒体中に分散させ、安定化させる手法である。

【0005】上記のうち分散剤に特徴を持たせている開発例は特開昭56-147863号公報、特開昭56-147868号公報、特開昭61-200182号公

報、特開平4-18461号公報が挙げられる。また分散安定性に工夫をした例としては特開昭61-235478号公報、特開昭61-246271号公報、特開昭62-116678号公報等が挙げられる。

【0006】分散粒子径について考慮したものは、特開昭56-147859号、特開平1-204979号、特開平3-234772号であり、これらの使用系では顔料インクをインクジェット記録方式に用いた内容が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】インクジェット記録方式は記録ヘッドの微細なオリフィスの先端から安定的に液滴を発生させ、それを飛翔させる方式である。従って、水性インクに課せられる条件は(1)長時間の連続吐出条件にも安定に作動すること、(2)記録ヘッドの駆動条件を変更にも十分追従し安定に吐出すること、

(3)特にバブルジェット方式ではヘッド内の加熱面で、凝集あるいは炭化を生ぜず熱安定性よくオリフィスを詰めないこと、(4)顔料の微粒子化で発生する紙面への吸い込みによる黒色度の低下のないこと、(5)記録体としての十分な耐水性を持っていること、などである。

【0008】上記五つの条件を満たすためには顔料の分散粒子そのものは分散させるバインダーの中で超微粒子に分散されているが、該顔料とバインダーの複合体が比較的大きな粒子径を持ち、且つ大きな粒子径でありながら水中での機械的シェアに対する凝集安定性、熱に対する凝集・炭化安定性を有するものを如何に提供できるか>にかかっている。この観点に立てば、フミン酸塩で表面処理した従来よりあるカーボンブラックCBHA、BL-P80(S)やBL-P80(いずれも(株)テルナイト社製)では、顔料であるカーボンブラックと該フミン酸塩は水の存在しない状態で混合処理されるか、あるいは水が共存してもその量が少なく、結果的に粉末状態あるいは含水フレークの状態で得られる処理品であり、カーボンブラックを一度バラバラにする工程を含め故、前述の通常的手法即ち、分散剤の化学的選択により分散させても未溶解物が多く、上記<>の完成条件は満たさない。本発明者らは、まず、比較的多量の水を用いカーボンブラックをバラバラに出来る条件のもとでフミン酸の適正条件を求め、この条件下で機械力を用いよりバラバラにした上で、分散機能を有する有機溶剤あるいは有機系添加剤の使用を行う手法、即ち、常識的な手法を超越して上記完成条件を満たす手法を見出すことに鋭意、試行錯誤を繰り返し、本発明を完成するに至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】従って、本発明の技術思想は下記に示す技術手段に集積される。

(1) 任意のカーボンブラックを水中でフミン酸塩の共

、存下で高シアの分散機の力をかりて該顔料が到達可能な微粒子まで顔料のそれ自体の凝集を解きほぐし、

(2) ついて該分散微粒子を包み込むかあるいは表面に吸着しうるバインダー樹脂群(樹脂もしくは添加剤)を混合させ、上記完成条件を満足せしめる手法である。即ち、本発明は水を60%以上含む水を主成分とする液媒体中で、水に溶解したフミン酸塩をカーボンブラックの比表面積あたり $0.6 \sim 4 \text{ mg/m}^2$ になるように添加混合し、メディアの体積充填率が100%の高速回転のメディアミルで分散して得られた、該カーボンブラック顔料の平均粒子径が $0.06 \sim 0.17 \mu\text{m}$ の範囲にあり、最大粒子径が $0.6 \mu\text{m}$ 以下である分散体に、有機溶剤及び有機化合物系添加物を混合してなるインクジェット用水性顔料系インクの製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らはまず、本発明の目的とするインクに、耐水性並びに耐候性を付与するには従来の染料タイプでは達成が不可能で、顔料を使用しなければならないと判断した。次に、顔料系での技術的問題点である前述の内容は微粒子化の程度の把握と制御にあり、これには、印字特性条件として課せられる熱またはビエゾ効果でエネルギーを付与して微細孔からインクの液滴を吐出源とするインクジェットプリンターに適合する有機溶剤及び有機物添加材、及びその顔料の選択と、これらの化学的特性とこれらで構成されたインク中の粗粒との関係、およびこれらの2因子が印字性能に及ぼす因果関係もあわせて追求研究した結果、本発明に導いたのである。それらの過程は次の通りである。

【0011】先ず第一にインク中の顔料の不良分散塊、特に最大径が $0.6 \mu\text{m}$ を超える粗大粒子を含むと印字枚数が増えるに従って、印字がかすれたり、濃度が薄くなったり、しまいにはインク自体の吐出が止まってしまうため、最大粒子系を $0.6 \mu\text{m}$ 以下にすることによって、記録ヘッドの微細な孔が粗大粒子によって閉塞することなく長時間安定して印字が出来ることを見出した。第二に分散体の平均粒子径が $0.17 \mu\text{m}$ を超えると、長期的に液中で均一な分散体として存在しにくく、また熱エネルギーで吐出させるバブルジェットにおいては熱作用面に顔料が付着しやすいため、分散体の平均粒子径を $0.17 \mu\text{m}$ 以下にする必要があること、また平均粒子径が $0.06 \mu\text{m}$ 以下になると顔料の紙への吸い込みが大きく、高い印字濃度が得られないことを見出した。第三には分散媒体に洗浄効果を有するアルカリイオン水を用いることによって、ヘッドクリーニングの際に、クリーニング効果が大きく、インクの吐出が次のクリーニング時間まで安定的に清浄に保たれることによって、安定した印字がより長時間可能とすることが出来ることを見出した。第四にはこの顔料分散体を作成するに際して、(1)分散の工程は、まず顔料粒子を水中で、フミン酸塩のごとき表面処理剤の水溶液を接触させ強力な機

械的分散力で分散させること、(2)機械的条件としてはカーボンブラックの分散は上記混合液に対して、メディアの体積充填率が100%にしたメディアミルで(好ましくは周速 $8 \sim 12 \text{ m/s}$ の回転速度で)分散して得られた顔料の平均粒子径が $0.06 \sim 0.17 \mu\text{m}$ の範囲にあり、最大粒子径が $0.6 \mu\text{m}$ 以下である分散体を得るに際して、短時間分散で効率的に、安定的な分散体を得ること、(3)得られた分散体に粒子径分布を満たす有機系添加物を加えるべきこと、以上の4つの組み合わせにより、本発明に到達した。

【0012】本発明のインクに使用する顔料としては、従来の公知のカーボンブラックが使用できるが好ましくは、吸油量 $60 \sim 200 \text{ ml/100g}$ 、比表面積 $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 範囲に、更に好ましくは吸油量 $80 \sim 120 \text{ ml/100g}$ 、比表面積 $80 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範囲である粉状のカーボンブラックが好適に使用できる。顔料であるカーボンブラックは水への分散に際しては、顔料の含有量は $5 \sim 30$ 重量%、好ましくは $10 \sim 20$ 重量%の範囲で用いられる。

【0013】一方、上記顔料の表面処理剤であるフミン酸塩としては、非農業用で且つ硝酸処理されていないポリフェノール型のポリカルボン酸であるフミン酸の塩が好ましく、CHA-02及びCHA-07(いずれも商品名；(株)テルナイト社製)は好適に使用される。フミン酸塩はpHを調節しながら、予め水に溶解し、顔料を加えるのが好ましい。フミン酸塩の溶解は水媒体に対して重量比で $0.1 \sim 30$ 重量%、好ましくは $1.0 \sim 10$ 重量%の範囲で用いられる。フミン酸塩の溶解に際してはディスパー攪拌やホモミキサー等の一般的な装置を用いることができる。溶解後は溶解液中の未溶解物を除去する為に例えば $100 \sim 200$ メッシュのステンレス製の網を用いることができる。

【0014】ここで使用する水は $0.1 \mu\text{S/cm}$ 以下の電導度を示す脱塩水を $1 \mu\text{m}$ 以下のフィルターでろ過して使用することが好ましい。更に好ましくはアルカリイオン水を使用する事ができる。なお、本発明で特に指定しない限り、単に水と称するのはいずれも上記特性を有する脱塩水を指す。pHの調節(剤)としては、例えばアンモニア水、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などが挙げられる。

【0015】顔料に対してのフミン酸塩の添加量は顔料の比表面積に対して $0.6 \sim 4 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましい。この範囲より少ないと分散安定性が悪くなり、また、これ以上多量に添加しても分散に効果が無いばかりか、耐水性及び着色濃度が低下することがあるので好ましくない。

【0016】上記で得られた混合容積を予備分散処理した後、本分散処理を行い、本発明の分散レベルまで顔料分散を行う。使用される予備分散機は高速のディゾルバ

一、ホモミキサー等が好ましい、特にTKホモミックラインミル（特殊機化工業■製）の様な連続式ホモミキサーが好適に使用できる。予備分散を行うことにより、44 μm ステンレス網を容易に通すことができ、次工程の分散装置への導入が容易となる。

【0017】本発明において分散には高速メディアミルが好適に使用される。ここで使用する充填メディア（媒体）は0.2～2.0mm径のジルコニアビーズ、好ましくは0.3～1.0mm径を用い、ミルへのメディア体積充填率は100%にでき、更に周速が5～15m/sの範囲に設定できる装備を有する分散機が好適に使用できる。メディアの充填率が100%より少ないと、所望の分散体を得る時間がかかる事に併せて、所望の分散体の粒子径分布を得ることができない。又、周速が遅いと分散に時間を要し好ましくなく、周速が速いと比較的に分散液の粘度が低い為に遠心力でメディアがベッセルの外壁に押し着けられてしまい効果的な分散が出来なくなる。

【0018】以上で得られた顔料分散体は1 μm 以上の粒子捕捉率が99.5%以上のフィルターを用い、ろ過処理を施し、インク設計に用いられる分散体を得られる。以下、これを顔料分散体原液と称する。得られた顔料分散体原液に有機溶剤及び有機化合物系添加物（水溶性添加剤）として、例えばpH調節剤、水溶性樹脂、樹脂エマルジョン、防腐剤などを添加し、所望のインクジェット用インクが調製される。

【0019】ここで使用される有機溶剤は水溶性有機溶剤であり、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の炭素1～4のアルキルアルコール類；テトラヒドロフランジオキサン等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジASETアミド等のアミド類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。更に、バブルジェット方式においては、吐出安定性を向上させる為にエタノールやイソプロピルアルコールを必要に応じて添加する事ができる。

【0020】pHの調節剤としては、例えば、アンモニア水、ジエタノールアミン、トリエタノールミン、トリ

エチルアミン、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などが挙げられる。有機化合物系添加物としては、上記の成分のほかに所望の物性値を保持させる為に、樹脂、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を必要に応じて添加する事ができる。例えば樹脂としては、水溶性樹脂や樹脂エマルジョンが挙げられるが、水溶性樹脂として、カゼイン、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、スチレン-アクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタアクリル酸エステル等、また樹脂エマルジョンとしては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ウレタン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニルエステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等が挙げられる。

【0021】しかし、これらの添加剤を添加することにより、表面張力を35dyne/cm以下にすると、紙への吸い込み性が高く記録用紙上でインクの裏抜けやOD値が低下するので40～60dyne/cmの範囲になるように添加量を決定しなければならない。

【0022】かくして、以上に添加物を混合攪拌し、0.6 μm を超える粒子の捕捉率が99.8%以上のフィルターを用い、ろ過処理を施し、これを水性顔料インクとした。本発明によれば、この水性顔料インクを使用して記録した印字は、これまでの染料系インクと比較して耐水性及び耐光性に優れ、また水性顔料インクにおいて問題となる、長期間の分散安定性については優れ、打ち出し安定性及び保存安定性の向上を得る事ができた。以下に実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明がこれらのみに限定されるものではない。

【0023】

【実施例】実施例1

0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水72.3部にアンモニア水0.7部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）7部を投入した。30min溶解攪拌後、150メッシュSUSフィルターでろ過を行った。次に得られたろ液を攪拌しながら、カーボンブラック20部を投入しミルベースを作製した。ここで使用したカーボンブラックの特性は比表面積134 m^2/g 、DBP吸着量100 $\text{cc}/100\text{g}$ である。カーボンブラック充分に湿潤したら、連続ホモミキサーにて30min間予備分散を行った。次にミルベースをメディアミルで分散を行った。分散条件は、メディアとしてジルコニアビーズ0.5mm径を充填率100%で充填し、周速8m/sで滞留時間25min間とした。分散後、ミルベースをフィルターでろ過し、ろ液を分散体原液とした。

【0024】上記で作製した分散体原液を以下の順序に

- 従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0025】実施例2

0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水72.3部にアンモニア水0.7部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-02；テルナイト社製）7部を投入。以後、実施例1と同様な操作にて分散体原液を得た。次に、作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0026】実施例3

0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水68.5部にアンモニア水1.0部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）10.5部を投入。以後、実施例1と同様な操作にて分散体原液を得た。次に作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0027】比較例1

0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水72.3部にアンモニア水0.7部を投入後、攪拌しながらノニルフェニル系ノニオン系界面活性剤7.0部を投入。以後、実施例1と同様な操作にて分散体原液を得た。次に作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0028】比較例2

0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水72.3部にアンモニア水0.7部を投入後、攪拌しながらポリカルボン酸系アニオン界面活性剤7.0部を投入。以後、実施例1と同様な操作にて分散体原液を得た。次に作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0029】比較例3

0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水63.5部にアンモニア水1.5部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）15.0部を投入。以後、実施例1と同様な操作にて分散体原液を得た。次に作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0030】比較例4

0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水72.3部にアンモニア水0.7部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）1.5部を投入。以後、実施例1と同様な操作にて分散体原液を得た。次に作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56

- エチルアルコール 3
ジエチルグリコール 5
グリセリン 15
防腐剤 0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0031】上記の実施例及び比較例で調製したインクを下記の方法にて評価した。インクの性状値として、表面張力測定は室温にてプレート法で、また平均粒子径は、レーザードップラ法にて測定を行った。また物性評価としては、印字物のベタ部分をマクベス濃度計でOD

値測定した。また擦過性としては、印字面を紙で擦りインクの転写量を測定し、またラインペン性としては水性蛍光ペンにてマーカ後のにじみを測定し、耐水性は水中に1秒間ディッピング後、自然乾燥し、にじみを測定し、それぞれ劣1→優5の5段階評価した。また打ち出し性は連続して印字し、かすれ状態等を評価した。保存安定性は、60℃×1ヶ月後の液性状変化を確認。以下に実施例1～3、及び比較例1～4で調製したインクの性状値及び物性評価結果について示した。

【0032】

【表1】

項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
表面張力	m N/m	55	55	55	50	34	55	55
平均粒子径	μm	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.17
OD値		1.4	1.4	1.4	1.4	1.2	1.25	1.4
擦過性	5段階	4	4	4	4	4	3	3
ラインペン性	5段階	4	4	4	3	4	3	4
耐水性	5段階	4	3	3	3	3	2	4
打ち出し性	5段階	5	5	5	3	4	5	1
保存安定性	5段階	5	5	5	2	3	5	2

5段階:劣1→5優

【0033】比較例1はノニオン系界面活性剤で顔料分散体原液を作成したところ、印字品質には大きな差は見られなかったが、保存時に粘度上昇及び粗粒子の発生がみられた。また比較例2はアニオン系界面活性剤を用いて分散したインクで、紙への吸い込みが多い為、高いOD値が得られなかった。また保存安定性としては、粘度の上昇が見られた。比較例3は、多量のフミン酸塩を用いて分散して得られたインクで、印字物の耐水性が低い結果となった。比較例4は少量のフミン酸塩にて分散したインクは、保存安定性が悪く、平均粒子径の増大及び粗粒子の発生が見られた。

【0034】実施例4

実施例1と同様にイオン交換水73.9部にアンモニア水0.6部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）5.5部を投入し、30min溶解攪拌した。150メッシュSUSでろ過後、得られたろ液を攪拌しながら、比表面積110m²/g、DBP吸着量125cc/100gのカーボンブラックを投入しミルベースを作製した。以下、実施例1と同様な操作にて分散体原液を作成した。次に、得られた分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液 20
イオン交換水 57
エチルアルコール 3
ジエチレングリコール 5
グリセリン 15

防腐剤 0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0035】実施例5

実施例1と同様にイオン交換水67.9部にアンモニア水1.1部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）11部を投入し、30min溶解攪拌した。150メッシュSUSでろ過後、得られたろ液を攪拌しながら、比表面積210m²/g、DBP吸着量68cc/100gのカーボンブラックを投入しミルベースを作製した。以後、実施例1と同様な操作にて分散体原液を作成した。次に、得られた分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液 20
イオン交換水 56
エチルアルコール 3
ジエチレングリコール 5
グリセリン 15
防腐剤 0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0036】実施例6

0.1μS/cm以下のイオン交換水74.3部にトリエタノールアミン5部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）7部を投入した。30min溶解攪拌後、150メッシュSUSで

ろ過を行った。以後、実施例1と同様に分散を行い、これを分散体原液とした。上記で作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0037】実施例7

アルカリイオン水72.0部にアンモニア水0.5部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）6.5部を投入した。30min溶解攪拌後、150メッシュSUSでろ過を行った。以後、実施例1と同様に分散を行い、これを分散体原液とした。上記で作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
アルカリイオン水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0038】実施例8

0.1 μ S/cm以下のイオン交換水72.3部にアンモニア水0.7部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）7部を投入した。30min溶解攪拌後、150メッシュSUSでろ過を行った。次に得られたろ液を攪拌しながら、カーボンブラックを投入しミルベースを作製した。ここで使用したカーボンブラックの特性は比表面積134m²/g、DBP吸着量100cc/100gであった。カーボンブラックが十分に湿潤したら、連続ホモミキサーにて30min間予備分散を行った。次にミルベースをメディアミルで分散を行った。分散条件としては、メディアとしてジルコニアビーズ0.3mm径を充填率100

%で充填し、周速として12m/sで滞留時間15min間で行った。分散後、ミルベースをろ過し、ろ液を分散体原液とした。上記で作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0039】比較例5

0.1 μ S/cm以下のイオン交換水72.3部にアンモニア水0.7部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）7部を投入した。30min溶解攪拌後、カーボンブラックを投入しミルベースを作製した。ここで使用したカーボンブラックの特性は比表面積134m²/g、DBP吸着量100cc/100gであった。カーボンブラックが十分に湿潤したら、連続ホモミキサーにて30min間予備分散を行った。次にミルベースをメディアミルで分散を行った。分散条件としては、メディアとしてジルコニアビーズ0.5mm径を充填率100%で充填した。周速として8m/sで滞留時間15min間で行い、ろ過せずに、これを分散体原液とした。上記で作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	56
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
防腐剤	0.1

次に、調製したインクを20 μ mフィルターでろ過し、これをインクジェット記録装置にセットして印字を行った。以下に実施例4～8、及び比較例5で調製したインクの性状値及び物性評価結果について示した。

【0040】

【表2】

項目	位	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例5
表面張力	mN/m	57	57	57	57	57	57
平均粒子径	μm	0.14	0.08	0.15	0.15	0.15	0.18
最大粒子径	μm	0.6以下	0.6以下	0.6以下	0.6以下	0.6以下	3.2
OD値		1.4	1.3	1.4	1.4	1.4	*
撥油性	5段階	3	4	3	3	3	*
油性性	5段階	4	5	3	4	4	*
耐水性	5段階	4	4	3	4	4	*
打ち出し性	5段階	5	5	5	5	5	1
保存安定性	5段階	5	5	5	5	5	1

5段階: 劣1→5優

*: かすれが多く評価できなかった。

【0041】比較例5では、1枚目より印字のかすれが発生し、すぐに印字不可能となった。また、経時的に底部に凝集体の発生が見られた。

【0042】実施例9

0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水72.8部にアンモニア水0.7部を投入後、攪拌しながらフミン酸塩（商品名CHA-07；テルナイト社製）6.5部を投入し、30min溶解攪拌後、150メッシュSUSでろ過を行った。次に得られたろ液を攪拌しながら、カーボンブラックを投入しミルベースを作製した。ここで使用したカーボンブラックの特性は比表面積125 m^2/g 、DBP吸着量110 $\text{cc}/100\text{g}$ であった。カーボンブラックが十分に湿潤したら、連続ホモミキサーにて30min間予備分散を行った。次にミルベースをメディアミルで分散を行った。分散条件としては、メディアとしてジルコニアビーズ0.5mm径を充填率100%で充填し、周速として12 m/s で滞留時間25min間で行った。分散後、ミルベースをろ過し、ろ液を分散体原液とした。

【0043】上記で作製した分散体原液を以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。ここで使用したアクリルエマルジョンは、平均粒子径0.04 μm 、pH8.5、Tg78℃のソープレスマイクロエマルジョンであった。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	47
エチルアルコール	3
ジエチルグリコール	5
グリセリン	15
アクリルEM	10
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0044】実施例9

実施例8で作成した分散体原液で以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。ここで使用したアクリルエマルジョンは、平均粒子径0.04 μm 、pH8.5、Tg78℃のソープレスマイクロエマルジョンであった。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	53
エチルアルコール	2
ジエチルグリコール	10
グリセリン	5
アクリルEM	10
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0045】比較例6

実施例8で作成した分散体原液で以下の順序に従い、混合してインク組成物を調製した。

重量部

顔料分散体原液	20
イオン交換水	80
防腐剤	0.1

次に、調製したインクをろ過し、ろ液をインクジェット記録装置にセットして印字を行った。

【0046】以下に実施例9、10及び比較例7で調製したインクの性状値及び物性評価結果について示した。

【0047】

【表3】

項目	単位	実施例9	実施例10	比較例6
表面張力	m N/m	57	57	70
平均粒子径	μm	0.14	0.14	0.15
OD値		1.5	1.5	1.25
擦過性	5段階	5	5	1
ラインペン性	5段階	5	5	3
耐水性	5段階	5	5	4
打ち出し性	5段階	3	3	2
保存安定性	5段階	5	5	5

5段階:劣1→5優

【0048】実施例9、10共に、アクリルエマルジョンを添加する事により印字物のOD値、擦過性、ラインペン性、耐水性は向上した。しかし若干打ち出し性が悪くなる傾向が見られた。保存安定性は良好であった。比較例6は印字は可能であったが、印字物の擦過性・ライ

ンペン性が悪かった。

【0049】

【発明の効果】インクジェット用に用いた場合、打ち出し性に優れ、堅牢な印字物、また長期間の安定性に持った水性顔料系インクが提供される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01
 2H086 BA53 BA55 BA59 BA60
 4J037 AA02 CB09 DD05 DD07 DD17
 DD23 EE28 EE43 EE46 FF05
 FF15 FF30
 4J039 AB07 AD10 BA04 BC07 BC09
 BC28 BE01 BE12 DA02 EA35
 EA38 EA41 EA44 EA46 GA21
 GA24 GA28